

CLIPPEDIMAGE= JP408269727A

PAT-NO: JP408269727A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08269727 A

TITLE: ELECTROLESS PALLADIUM PLATING SOLUTION AND PLATING METHOD

PUBN-DATE: October 15, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUBO, MOTONOBU

KAMITAMARI, TOORU

HOTTA, TERUYUKI

MASAMOTO, HIROKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

C UYEMURA &amp; CO LTD

COUNTRY

APPL-NO: JP07097779

N/A

APPL-DATE: March 30, 1995

INT-CL (IPC): C23C018/44; H01L021/321 ; H05K003/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve plating bath stability, depositing rate and plating film property by adding an inorganic sulfur compound such as thiosulfate into an electroless palladium plating solution containing a palladium compound, a reducing agent and a complexing agent.

CONSTITUTION: The inorganic sulfur compound is added into the electroless palladium plating solution containing the palladium compound, the reducing agent and the complexing agent. As the palladium compound, a water soluble salt such as palladium chloride is suitable and is used by 0.001-0.5mol/l. Hypophosphorous acid, its salt, phosphorous acid, its salt, a borohydride, aminoborans as the reducing agent and ammonia, amines as the complexing agent are respectively used. As the inorganic sulfur compound, thiosulfate, polythionate, dithionite, sulfite and dithionate or the like is used by 0.01-10mmol/l. A plating film hardly causing cracks is rapidly formed by controlling the pH of the plating solution to 4-10 and dipping a material to be plated thereinto.

COPYRIGHT: (C)1996, JPO

DID:

JP 08269727 A

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269727

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/44			C 2 3 C 18/44	
// H 0 1 L 21/321		7511-4E	H 0 5 K 3/24	A
H 0 5 K 3/24		9169-4M	H 0 1 L 21/92	6 0 3 A
		9169-4M		6 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全4頁)

(21) 出願番号 特願平7-97779

(22) 出願日 平成7年(1995)3月30日

(71) 出願人 000189327

上村工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号

(72) 発明者 久保 元伸

大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 上玉利 徹

大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 堀田 輝幸

大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解パラジウムめっき液及びめっき方法

(57) 【要約】

【構成】 パラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解パラジウムめっき液に、チオ硫酸塩、ポリチオン酸塩、亜二チオン酸塩、亜硫酸塩及び二チオン酸塩から選ばれる無機錯黄化合物を添加してなることを特徴とする無電解パラジウムめっき液。

【効果】 本発明の無電解パラジウムめっき液は、溶液の安定性が高く、このため高温でめっき作業を支障なく行うことができ、また析出速度が大きいと共に、皮膜物性に優れ、クラック発生がなく、半田濡れ性、ボンディング性に優れためっき皮膜を与えるものである。

(2)

特開平8 269727

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解バラジウムめっき液に、チオ硫酸塩、ポリチオン酸塩、亜二チオン酸塩、亜硫酸塩及び二チオン酸塩から選ばれる無機硫黄化合物を添加してなることを特徴とする無電解バラジウムめっき液、

【請求項2】 無機硫黄化合物の添加量が0.01～10mmol/lである請求項1記載のめっき液、

【請求項3】 pHが4～10である請求項1又は2記載のめっき液、

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載のめっき液中に被めっき物を浸漬して該被めっき物上に無電解バラジウムめっき皮膜を形成することを特徴とする無電解バラジウムめっき方法、

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品等へのボンディング用めっきなどとして好適に用いられる無電解バラジウムめっき液及びめっき方法に関する、

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来の電子機器の接合技術としては、無電解ニッケルめっき／無電解金めっきプロセスが主流であるが、最近においては電子部品等をコストダウンさせることが要望され、このためコストの高い無電解金めっきに代えて無電解バラジウムめっきが注目されるようになってきた、

【0003】このため、種々の無電解バラジウムめっき液が提案されている（特開昭62-124280号、特開平1-268877号、特開平5-214551号公報）、

【0004】しかし、従来の無電解バラジウムめっき皮膜はクラックが発生し易く、このため半田濡れ性及びボンディング性が金めっき皮膜に比べて劣るという問題があった。また、従来の無電解バラジウムめっき液は浴の安定性に劣り、更に析出速度も遅いという問題もあった、

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、浴安定性に優れ、析出速度も大きい上、クラックの発生し難いめっき皮膜を与える無電解バラジウムめっき液及びめっき方法を提供することを目的とする、

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、バラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解バラジウムめっき液に、チオ硫

2

酸塩、ポリチオン酸塩、亜二チオン酸塩、亜硫酸塩及び二チオン酸塩から選ばれる無機硫黄化合物を添加することにより、無電解バラジウムめっき液の安定性が顕著に向上する上、析出速度も向上し、また得られた無電解バラジウムめっき皮膜にクラックが生じ難く、このため半田濡れ性、ボンディング性に優れためっき皮膜を形成し得ることを見出し、本発明をなすに至ったものである、

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の無電解バラジウムめっき液は、バラジウム化合物と、次亜リン酸及びその塩、亜リン酸及びその塩並びに水素化ホウ素化合物及びアミンボラン類から選ばれる還元剤と、アンモニア及びアミン類から選ばれる錯化剤とを含有する無電解バラジウムめっき液に対し、無機硫黄化合物を添加してなるものである、

【0008】ここで、バラジウム化合物としては、水溶性のものであればいずれのものでもよく、例えば塩化バラジウム、硫酸バラジウム、酢酸バラジウムなどを用いることができる。その使用量は、0.001～0.5mol/l、特に0.01～0.1mol/lとすることが好ましい。少なすぎるとめっき速度が低下し、多すぎると皮膜物性が低下するおそれがある、

【0009】また、還元剤としては、上述したように、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸塩、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ素化合物、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン等のアミンボラン類のいずれかを使用する。その使用量は0.001～5mol/l、特に0.2～2mol/lとすることが好ましい。少なすぎると析出速度が低下し、多すぎると浴が不安定化するおそれがある、

【0010】更に、錯化剤としてアンモニアやアミン類を使用する。アミン類としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、EDTA、EDTAナトリウム、N-ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸及びその塩、グリシン、N-メチルグリシン、ピタントイン酸、イミダズリン、2-メチル-2-イミダゾリンなどが挙げられる。これらの1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。これらの中では、特にジメチルアミン、エチレンジアミン、N-ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸が好ましい。その使用量は0.001～10mol/l、特に0.1～2mol/lとすることが好ましい。少なすぎると浴の安定性が低下し、多すぎるとめっき速度が低下する、

【0011】本発明の無電解バラジウムめっき液には、上記成分に加えてチオ硫酸塩（2価の無機硫黄化合物）、ポリチオン酸塩（例えば $O_3S-Sn-SO_3$ において、 $n=1\sim4$ の無機硫黄化合物）、亜二チオン酸塩

(3)

特開平8-269727

3

(3価の無機硫黄化合物)、亜硫酸塩(4価の無機硫黄化合物)、二チオン酸塩(5価の無機硫黄化合物)から選ばれる無機硫黄化合物の1種又は2種以上を添加するもので、これによりめっき液の安定性、析出速度、めっき皮膜特性が顕著に向上するものである。なお、上記塩としてはナトリウム塩等の水溶性塩が使用される。

【0012】上記無機硫黄化合物の添加量は0.01~10mmol(ミリモル)/l、特に0.1~5mmol/lであり、この量が少なすぎると、上述した効果が十分に達成されず、また多すぎるとめっき速度が低下する傾向にある。

【0013】本発明のめっき液には、更にめっき皮膜の均一性向上を目的として非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性の各種界面活性剤を添加することができる。この場合、その添加量は0.01~10g/lとすることができる。

【0014】本発明のめっき液はpH4~10、特に6~8であることが好ましく、pHが低すぎると溶の安定性が低く、pHが高すぎるとめっき皮膜にクラックが生じやすくなる。

【0015】上述した無電解パラジウムめっき液は電子部品のボンディング用めっきなどとして好適に使用されるが、これを用いてめっきを行う場合は、このめっき液中に被めっき物を浸漬すればよい。被めっき液の材質としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫、銀、金、白金、パラジウムなどやこれらの合金といった無電解パラジウムめっき皮膜の還元析出に触媒性のある金属を挙げることができる。また、触媒性のない金属であれば、いわゆるガルバニックイニシエーションを行う(被めっき物に対し還元析出が生じるまで電気を与える)か、又は上記触媒活性のある金属のめっき皮膜を形成してからめっきを行えばよく、またガラス、セラムックス、プラスチック等、或いは上記触媒活性のない金属などに対しては常法に従ってパラジウム核などの金属触媒核を付着させた後にめっきを行うことができる。

【0016】なお、めっき温度は30~80℃、特に50~70℃とすることが好ましい。また、必要によりめっき液を攪拌することができる。

【0017】

【発明の効果】本発明の無電解パラジウムめっき液は、溶の安定性が高く、このため高温でめっき作業を支援なく行うことができ、また析出速度が大きいと共に、皮膜物性に優れ、クラック発生がなく、半田濡れ性、ボンディング性に優れためっき皮膜を与えるものである。

【0018】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0019】【比較例1】

PdCl<sub>2</sub> 5 g/L

4

エチレンジアミン 25 g/L  
次亜リン酸ソーダ 20 g/L  
pH 8  
浴温 50℃

【0020】【比較例2】

PdCl<sub>2</sub> 3 g/L  
エチレンジアミン 25 g/L  
次亜リン酸ソーダ 20 g/L  
チオグリコール酸 20mg/L  
pH 8  
浴温 50℃

【0021】【比較例3】

PdCl<sub>2</sub> 3 g/L  
エチレンジアミン 25 g/L  
チオグリコール酸 20mg/L  
ジメチルアミンボラン 10 g/L  
pH 8  
浴温 50℃

【0022】【実施例1】

PdCl<sub>2</sub> 3 g/L  
エチレンジアミン 25 g/L  
次亜リン酸ソーダ 20 g/L  
チオ硫酸ソーダ 50mg/L  
pH 8  
浴温 50℃

【0023】【実施例2】

PdCl<sub>2</sub> 3 g/L  
エチレンジアミン 25 g/L  
次亜リン酸ソーダ 20 g/L  
二チオン酸ソーダ 40mg/L  
pH 8  
浴温 70℃

【0024】【実施例3】

PdCl<sub>2</sub> 3 g/L  
エチレンジアミン 25 g/L  
ジメチルアミンボラン 10 g/L  
亜硫酸ソーダ 40mg/L  
pH 8  
浴温 70℃

【0025】【実施例4】

PdCl<sub>2</sub> 3 g/L  
エチレンジアミン 25 g/L  
ジメチルアミンボラン 10 g/L  
亜二チオン酸ソーダ 50mg/L  
pH 8  
浴温 70℃

【0026】上記成分を水に溶解し、各例のめっき液を調製した後、その安定性を下記方法で調べた。

90℃加熱試験：90℃高温槽でめっき液100mlをビーカー中に密閉保存。

5

室温放置試験：室温状態でめっき液1リットルをポリエチレン容器中に密閉保存。次に、表面にニッケル-ホウ素系無電解ニッケルめっきを施した(Ni4μm)鉄板を上記各めっき液中に浸漬し、各例中に記載した溶温で1時間めっきを行い、その析出速度を評価した。また、同様の条件で無電解パラジウムめっき皮膜を0.5μm施し、SEM観察でクラックの有無を調べた。

【0027】更に、下記方法により、半田濡れ性、ボンディング性を評価した。

半田濡れ性：10×50mmの42アロイメニスコグラ\*10 【表1】

(4)

特開平8-269727

6

\*フ用試片に同上下地ニッケルめっきを施し、次いで無電解パラジウムめっき皮膜を0.5μm施した後、メニスコグラフで評価した。この場合、ニッケル/金プロセスの半田濡れを基準に評価した。

ボンディング性：評価用ヒースにめっきし(めっき条件は同上)、金線によるボンディングを行って強度を評価した。この場合、ニッケル/金プロセスを基準に評価した。以上の結果を表1に示す。

【0028】

	比較例			実施例		
	1	2	3	1	2	3
90℃加熱	2時間後分解	5時間後分解	4時間後分解	30時間後分解せず	30時間後分解せず	30時間後分解せず
室温放置	1週間後分解	2週間後分解	1週間後分解	6ヶ月無変化	6ヶ月無変化	6ヶ月無変化
析出速度(μm/時間)	0.5	0.5	0.4	1.5	2.5	2.4
クラックの有無	有り	若干	若干	無し	無し	無し
半田濡れ性	不良	不良	不良	良	良	良
ボンディング性	不良	不良	不良	良	良	良

フロントページの続き

(72)発明者 正本 宏和

大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内